

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
 PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
 Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
 18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
 WO 03/104346 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09J 7/02,  
 11/08, 153/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04825

(22) Internationales Anmeldedatum:  
 8. Mai 2003 (08.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
 102 24 842.7 5. Juni 2002 (05.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
 von US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253  
 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÜHMANN, Bernd  
 [DE/DE]; Fritz-Schumacher-Strasse 47, 22844 Norder-  
 stadt (DE). SPIES, Manfred [DE/DE]; Unter der Lieth

9a, 24576 Bad Bramstedt (DE). JUNGHANS, Andreas  
 [DE/DE]; Klabautermannweg 85, 22457 Hamburg (DE).  
 KRAWINKEL, Thorsten [DE/DE]; Burgwedelkamp  
 25, 22457 Hamburg (DE). RING, Christian [DE/DE];  
 Methfesselstrasse 14, 20257 Hamburg (DE). FRANCK,  
 Kerstin [DE/DE]; Clematisweg 5, 22529 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse  
 24, 20253 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
 BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
 HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
 kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
 des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
 PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE MATERIAL FOR FILM STRIPS THAT ARE CONTACT ADHESIVE ON ONE  
 OR BOTH SIDES, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBEMASSE FÜR EIN- ODER BEIDSEITIG HAFTKLEBRIGE KLEBEFOLIENSTREIFEN UND  
 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HIERZU

(57) Abstract: Disclosed is a pressure-sensitive adhesive material for film strips which are contact adhesive on one or both sides  
 and can be removed without leaving any residue and without being damaged by stretching said film strip on the bonding plane. Said  
 material comprises a mixture of a block polymer and a tackifier and is characterized by the fact that at least one compound that swells  
 in H<sub>2</sub>O is incorporated into the mixture.

(57) Zusammenfassung: Haftklebemasse für ein- oder beidseitig haftklebrige Klebefolienstreifen, welche sich durch dehnendes  
 Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen lassen, bestehend aus einer Mischung mit ei-  
 nem Blockcopolymer und einem Klebrigmacher dadurch gekennzeichnet, dass in die Mischung wenigstens eine in H<sub>2</sub>O quellbare  
 Verbindung eingearbeitet ist.

WO 03/104346 A1

**tesa Aktiengesellschaft  
Hamburg**

5

**Beschreibung**

) **Haftklebmasse für ein- oder beidseitig haftklebrige Klebefolienstreifen und  
Verfahren zur Herstellung hierzu**

5 Die Erfindung betrifft eine Haftklebmasse für ein- und beidseitig haftklebrige Klebefolienstreifen, welche sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen lassen bestehend aus einer Mischung mit einem Blockcopolymer und einem Klebrigmacher.

Ferner betrifft die Erfindung eine Verwendung der Haftklebmasse.

)

5 Elastisch oder plastisch hochdehnbare Selbstklebebänder, welche sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen lassen, sind beispielsweise aus der US-PS 4,024,312, DE 33 31 016 C2, WO 92/01132 A1, WO 92/11333 A1, DE 42 22 849 A1, WO 95/06691 A1, DE 195 31 696 A1, DE 196 26 870 A1, DE 196 49 727 A1, DE 196 49 728 A1, DE 196 49 729 A1, DE 197 08 364 A1, DE 197 20 145 A1, DE 198 20 854 A1, WO 99/37729 A1 und DE 100 03 318 A1 bekannt und werden nachfolgend auch als stripfähige Selbstklebebänder bezeichnet.

) Eingesetzt werden solche stripfähigen Selbstklebebänder häufig in Form von ein- oder beidseitig haftklebrigen Klebefolienstreifen, die bevorzugt einen nicht haftklebrigen Anfaßbereich aufweisen, von welchem aus der Ablöseprozeß eingeleitet wird.

Besondere Anwendungen entsprechender Selbstklebebänder finden sich in der DE 42 33 872 A1, DE 195 11 288 A1, US 5,507,464 A, US 5,672,402 A und WO 94/21157 A1, spezielle Ausführungsformen sind zum Beispiel in der DE 44 28 587 A1, DE 44 31 914 A1, WO 97/07172 A1, DE 196 27 400 A1, WO 98/03601 A1 und DE 196 49 636 A1, DE 197 20 526 A1, DE 197 23 177 A1, DE 297 23 198 A1, DE 197 26 375 A1, DE 197 56 084 A1, DE 197 56 816 A1, DE 198 42 864 A1, DE 198 42 865 A1, WO 99/31193 A1, WO 99/37729 A1 und WO 99/63018 A1 beschrieben.

Einsatzgebiete vorgenannter stripfähiger Klebfolienstreifen beinhalten insbesondere die rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösbare Fixierung leichter bis mittelschwerer Gegenstände im Wohn-, Arbeits- und Bürobereich. Sie ersetzen hierbei klassische Befestigungsmittel, wie zum Beispiel Stecknadeln, Pin-Nadeln, Heftzwecken, Nägel, Schrauben, klassische Selbstklebebänder und Flüssigklebstoffe. Wesentlich für den erfolgreichen Einsatz der Klebfolienstreifen ist neben der Möglichkeit des rückstands- und zerstörungsfreien Wiederablösens verklebter Gegenstände deren einfache und schnelle Verklebung sowie für die vorgesehene Verklebungsdauer deren sicherer Halt. Hierbei ist insbesondere zu berücksichtigen, daß die Funktionsfähigkeit der Klebestreifen auf einer Vielzahl von Substraten gegeben sein muß, um als Universalfixierung im Wohn-, Arbeits- und Bürobereich dienen zu können.

Obwohl in der oben zitierten Patentliteratur eine breite Palette von Haftklebmassen für die Verwendung in stripfähigen Selbstklebebändern beschrieben werden, so weisen aktuell im Markt befindliche Handelsprodukte (zum Beispiel tesa® Powerstrips® der tesa AG, 3M Command® Adhesive Klebestreifen der Firma 3M sowie Plastofix® Formule Force 1000 Klebestreifen der Firma Plasto S.A.) sämtlichst Haftklebmassen auf Basis von Styrolblockcopolymeren mit im Elastomerblock ungesättigten Polydienblöcken auf.

Typischerweise finden lineare oder radiale Blockcopolymere auf Basis von Polystyrolblöcken und Polybutadienblöcken und/oder Polyisoprenblöcken also zum Beispiel radiale Styrol-Butadien- (SB)<sub>n</sub> und/oder lineare Styrol-Butadien-Styrol- (SBS) und/oder lineare Styrol-Isopren-Styrolblockcopolymere (SIS) Verwendung. Vorteile vorgenannter styrolblockcopolymerbasierender Haftklebmassen für den Einsatz in stripfähigen Selbstklebebändern sind zum Beispiel die mit ihnen erreichbaren sehr hohen Verklebungsfestigkeiten (bedingt u.a. durch die gleichzeitige Realisierung einer sehr hohen Kohäsion und sehr hoher Klebkraft), eine ausgeprägte Reduzierung der Haftklebrigkeit beim ver-

streckenden Ablösen (welches den Ablöseprozeß deutlich erleichtert oder gar erst ermöglicht) sowie eine sehr hohe Zugfestigkeit, welche insbesondere für einen reißerfreien Ablöseprozeß wesentlich ist.

Die im Markt befindlichen Produkte, welche sämtlich Haftklebmassen auf Basis von Styrolblockcopolymeren nutzen, zeigen Schwächen bei der Verklebungsfestigkeit unter Einfluß von Luftfeuchtigkeit oder Wasser. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Verklebungen auf hydrophilen Untergründen wie Glas oder Keramik. Insbesondere bei Feuchtigkeitseinwirkung kurz nach der Verklebung von mittelschweren Gegenständen kommt es häufig zum Versagen der Haftklebestreifen. Die Halteleistung wird unter Feuchtigkeitseinfluß besonders bei denjenigen Haftklebestreifen verringert, die unpolare Klebharze wie Kohlenwasserstoffharze oder Polyterpenharze enthalten.

Bei Produkten, die einen Schaumstoffzwischenträger enthalten, auf dem auf beiden Seiten Klebmasse aufgebracht wurde, ist die Abnahme der Verklebungsfestigkeit unter Feuchtigkeitseinwirkung stärker ausgeprägt, als bei Klebestreifen, die nur aus einer Klebmasseschicht bestehen.

Ein Versagen der Verklebung tritt bei einer reinen Schälbelastung und besonders bei einer Kippscherbelastung (bei der ein Drehmoment wirksam ist, wie zum Beispiel bei der Verklebung eines Hakens mit einem bestimmten Hebel, an den etwas angehängt wird) deutlich stärker auf, als bei einer reinen Scherbelastung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Haftklebmasse für einen ein- oder beidseitig haftklebrigen Klebfolienstreifen vorzulegen, welcher sich durch dehnendes Verstrecken im Wesentlichen parallel zur Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei auch von empfindlichen Untergründen wiederablösen läßt und welcher auch bei erhöhter Luftfeuchtigkeit gute Verklebungsfestigkeiten auch auf hydrophilen Untergründen wie Glas oder Keramik besitzt.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Haftklebmasse, wie sie im Hauptanspruch gezeigt ist. Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands finden sich in den Unteransprüchen wieder.

Demgemäß betrifft die Erfindung eine Haftklebmasse bestehend aus einer Mischung mit einem Blockcopolymer und einem Klebrigmacher, bei der in die Mischung wenigstens eine in  $H_2O$  quellbare Verbindung eingearbeitet ist.

Bei einer großen Anzahl von Haftklebmassen läßt die Verklebungsleistung unter dem Einfluß von hoher Luftfeuchtigkeit oder Wasser deutlich nach. Nicht nur, daß feuchte beziehungsweise nasse Klebestreifen deutlich schlechter oder gar nicht kleben, beziehungsweise man sie nur schwer auf nassen Untergründen verkleben kann, sondern bereits bestehende Verklebungen eines Klebebandes auf einem Untergrund können durch den Einfluß von Feuchtigkeit beziehungsweise Wasser in der Belastbarkeit verschlechtert werden, beziehungsweise ganz versagen. Dieses Phänomen ist besonders ausgeprägt bei hydrophilen Untergründen wie Glas oder Keramikprodukten wie Kacheln. Gerade Keramikkacheln findet man häufig in Badezimmer oder Küche, wo die Luftfeuchtigkeit kurzfristig sehr stark ansteigen kann. Hydrophile Untergründe besitzen die Eigenschaft, oftmals eine sehr dünne Schicht adsorbierten Wassers auf der Oberfläche gebunden zu haben, die erst bei sehr hohen Temperaturen entfernt werden kann. Durch diese dünne Wasserschicht kann Feuchtigkeit oder Wasser von Glas sehr leicht aufgenommen werden. Durch die molekulare Struktur des Glases ist dieses sogar in der Lage, Wasser auch im Glas selber aufzunehmen und nicht nur an der Oberfläche zu absorbieren. Ähnliches gilt auch für Keramikprodukte.

Wird nun ein Klebeband auf Keramikprodukten oder Glas verklebt, bleibt eine dünne Wasserschicht zwischen dem Klebeband und dem Glas bestehen. Diese Schicht ist so dünn, daß die Verklebungseigenschaften des Klebebandes nicht beeinflußt werden, der Verbund zwischen Klebeband und Glas kann sehr stark sein, ähnlich dem von Stahl und dem selben Klebeband.

Wirkt auf die Verklebung Feuchtigkeit in Form von hoher Luftfeuchtigkeit oder Wasser ein, kann die Wasserschicht zwischen Glas und Klebestreifen weiteres Wasser aufnehmen, wodurch die Schicht anwächst. Wasser kann auch durch das Glas an die Verklebungsfläche diffundieren. Die Verklebungsleistung nimmt dadurch in der Art ab, daß es zum Versagen der Verklebung führen kann.

Standardmäßig werden sehr weiche Klebmassen verwendet, die alle Poren des Glases verschließen können, so daß das Wasser nicht mehr in die Zwischenschicht hineindiffundieren kann. Dieser Weg wird zum Beispiel bei der Verklebung von Doppelglasscheiben beschrieben, wo ein Isobutylkautschukkleber zum Einsatz kommt (laut Skeist, „Handbook of Adhesives“, 2. Auflage, 1977).

Für stripfähige Systeme wie sie oben beschrieben werden, ist dieser Weg nicht möglich, wenn die Klebestreifen eine sehr hohe Verklebungsfestigkeit bieten sollen und auch durch Ziehen in der Verklebungsebene zerstörungsfrei wieder entfernbar sein sollen. Diese beiden Eigenschaften sind nur zu erreichen, wenn die Klebmasse eine hohe Kohäsion und hohe Reißfestigkeit besitzt, das heißt, die Klebmasse muß verhältnismäßig hart eingestellt werden. Dadurch können die beschriebenen Klebmassen nicht so exzellent auf das Glas oder die Keramik aufziehen, daß alle Poren des Glases verschlossen werden. Wasser kann daher in den Zwischenraum eindringen und zum Versagen der Verklebung führen. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Effekt bei Verwendung von Klebestreifen mit einem Schaumstoffzwischenträger. Wasser oder Feuchtigkeit dringen hier sehr viel schneller ein als bei Klebestreifen, die nur aus dieser Klebmasse bestehen ohne Verwendung eines solchen Zwischenträgers.

Die in  $H_2O$  quellbare Verbindung verlangsamt ein Eindringen von Feuchtigkeit in die Grenzfläche zwischen Haftklebestreifen und Untergrund. Eine solche in  $H_2O$  quellbare Verbindung kann zum Beispiel ein Hydrogel sein. Hydrogele sind Wasser enthaltende Gele auf der Basis hydrophiler, aber wasserunlöslicher Polymere, die als dreidimensionale Netzwerke vorliegen. Die Polymere quellen in Wasser bis zu einem Gleichgewichtsvolumen unter Formerhaltung auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die in  $H_2O$  quellbare Verbindung ein Superabsorber. Superabsorber sind vernetzte oder teilweise vernetzte, hydrophile Polymere, die ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an Flüssigkeit binden und dieses auch unter Einwirkung einer äußeren Kraft festhalten können. Durch eine Aufnahme von Wasser oder wäßriger Lösung bilden Superabsorber eine gelartige Konsistenz.

Der Superabsorber ist bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 2 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Haftklebmasse enthalten. Die Zugabe geringer Menge an Superabsorber hat den Vorteil, daß die mechani-

schen und klebtechnischen Eigenschaften der Haftklebestreifen auf trockenen Untergründen nicht in der Art verändert werden, daß der eigentliche Einsatzzweck eingeschränkt wird.

- ;) Ein einziger Superabsorber oder ein Gemisch mehrerer Superabsorbern ist vorzugsweise in die Mischung eingearbeitet.

Diese Superabsorber können vorzugsweise auf unterschiedlicher chemischer Basis eingesetzt werden, wie zum Beispiel Natriumsalze vernetzter Polyacrylsäure (zum Beispiel

- ) Favor<sup>l</sup> der Firma Stockhausen, Sanwet<sup>l</sup> der Firmen Hoechst und Sanyo, Drytech<sup>l</sup> der Firma Dow Chemicals, Aqualic der Firma BASF oder zum Beispiel Norsocryl der Firma Atochem), stärkemodifizierte vernetzte Polyacrylsäure (ebenfalls unter dem Namen Sanwet<sup>l</sup> von den Firmen Höchst und Sanyo angeboten), vernetzter Polyacrylamide, vernetzter Polysulfonsäure oder Carboxymethylcellulose. Die Superabsorbenr sind in der
- ;) Lage, Wasser aufzunehmen, und quellen dabei auf. Durch ihre vernetzte Struktur lassen sie sich nicht in organischen Lösungsmitteln lösen und auch nicht in der Hitze aufschmelzen. Die Superabsorbenzien verändern deshalb bei der Einarbeitung in die Klebmasse, sei es durch Ausstreichen aus Lösungsmitteln oder durch Extrusion aus der Schmelze, nicht ihre chemische Struktur. Die Superabsorber verhalten sich in der Klebmasse wie
- ) polymere Füllstoffe. Daher haben die Superabsorber in geringem Anteil auch keinen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften von mit der Haftklebmasse gebildeten Haftklebestreifen. Die klebtechnischen Eigenschaften im Trockenen zeigen ebenfalls keinen Einfluß bei der Zugabe eines Superabsorbers.
- ;) Schon in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Superabsorbens bezogen auf die Gesamtklebmasse ist eine deutliche Verringerung bei der Feuchtigkeitsempfindlichkeit zu erzielen. Die Menge an Superabsorber, die für eine ausreichende Klebleistung nötig ist, hängt dabei von der Art des Superabsorbers, von der Härte der Klebmasse, von dem zu erreichenden Leistungsvermögen und auch vom Untergrund ab, um nur einige Einflüsse
- ) zu nennen. Bei Verwendung der Superabsorber der vorliegenden Erfindung ist ebenso die Teilchengröße auf das Produktdesign abzustimmen. Häufig können durch Vermahlungen deutlich kleinere Teilchengrößen als 1 mm erreicht werden, so daß der Einsatz in Haftklebestreifen, die üblicherweise eine Haftklebemassen-Schichtdicke von 1 mm besitzen, möglich ist.

;)

Eine Verwendung von Superabsorbern in Dichtungsmassen für Kabelverklebungen, die durch die Quellbarkeit der Superabsorber vor Feuchtigkeit schützen, ist in der DE 196 52 762 A1 beschrieben. Des weiteren beschreibt die DE 44 34 171 A1 die Verwendung von Superabsorbern bei Hygieneprodukten. Die Klebmasse bei diesen Anwendungen ist mit den Absorbern beschichtet. Die Superabsorber in der vorliegenden Erfindung werden jedoch in die Klebmasse eingebracht und nicht auf diese beschichtet.

Vorzugsweise enthält die Mischung wenigstens ein Additiv. Zur Stabilisierung der Haftklebmassen werden üblicherweise Antioxidantien zugesetzt. Additive können primäre oder sekundäre Antioxidantien sein, insbesondere kommen als primäre Antioxidantien sterisch gehinderte Phenole und als sekundäre Antioxidantien Phosphite oder Thiole zum Einsatz. Auch C-Radikalfänger können zugesetzt werden.

Als Additiv können jedoch auch Lichtschutzmittel verwendet werden, wie zum Beispiel UV-Absorber oder sterisch gehinderte Amine. Ebenfalls können ein Antiozonantien, Metalldesaktivatoren, Verarbeitungshilfsmittel oder endblockverstärkende Harze zugesetzt werden.

Weitere mögliche Additive können Plastifizierungsmittel sein. Als Plastifizierungsmittel können Flüssigharze, Weichmacheröle oder niedermolekulares flüssige Polymere, die ein niedermolekulares Polyisobutylen mit einer Molmasse  $< 1500$  g/mol oder einen flüssigen EPDM (Ethylen/Propylen-Dien-Terpolymer)-Typ mit einem maximalen Mengenanteil von 20 Gew.-% besitzen, verwendet werden.

Füllstoffe, wie zum Beispiel Siliziumdioxid, Glas (gemahlen oder in Form von Kugeln), Aluminiumoxid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Titandioxid oder Ruß, um nur einige zu nennen, ebenso Farbpigmente und Farbstoffe sowie optische Aufheller können ebenfalls verwendet werden.

Ferner wird die Erfindung durch eine Verwendung der Haftklebmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung eines ein- und/oder beidseitigen haftklebrigen Klebefolienstreifens gelöst.

Als Haftklebmassen finden solche auf Basis von Blockcopolymeren enthaltenden Polymerblöcke gebildet von Vinylaromaten (A-Blöcke), wie zum Beispiel Styrol und solchen

gebildet durch Polymerisation von 1,3-Dienen (B-Blöcke), wie zum Beispiel Butadien und Isopren Anwendung. Resultierende Blockcopolymere können gleiche oder unterschiedliche D-Blöcke enthalten, die teilweise, selektiv oder vollständig hydriert sein können. Blockcopolymere können lineare A-B-A Struktur aufweisen. Einsetzbar sind ebenfalls Blockcopolymere von radialer Gestalt sowie sternförmige und lineare Multiblockcopolymere. Als weitere Komponente können A-B Zweiblockcopolymere vorhanden sein. Blockcopolymere von Vinylaromaten und Isobutylen sind ebenfalls einsetzbar. Sämtliche der vorgenannten Polymere können allein oder im Gemisch miteinander genutzt werden.

Anstelle von Polystyrolblöcken können auch Polymerblöcke auf Basis anderer aromatenhaltiger Homo- und Copolymere (C-8 bis C-12 Aromaten) mit Glasübergangstemperaturen von  $> \text{ca. } 75^\circ\text{C}$  genutzt werden, wie zum Beispiel (-methylstyrolhaltige Aromatenblöcke. Gleichfalls sind Polymerblöcke auf Basis von (Meth)acrylathomo- und (Meth)acrylatcopolymeren mit Glasübergangstemperaturen von  $> 75^\circ\text{C}$  nutzbar. Hierbei können sowohl Blockcopolymere zum Einsatz kommen, welche als Hartblöcke ausschließlich solche auf Basis von (Meth)acrylatpolymeren nutzen als auch solche, welche sowohl Polyaromatenblöcke, zum Beispiel Polystyrolblöcke, als auch Poly(meth)acrylatblöcke nutzen.

Anstelle von Styrol-Butadien Blockcopolymeren und Styrol-Isopren Blockcopolymeren und deren Hydrierungsprodukten, mithin Styrol-Ethylen/Butylen Blockcopolymere und Styrol-Ethylen/Propylen Blockcopolymere, können ebenfalls Blockcopolymere und deren Hydrierungsprodukte genutzt werden, welche weitere polydienhaltige Elastomerblöcke nutzen, wie zum Beispiel Copolymere mehrerer unterschiedlicher 1,3-Diene. Verwendbar sind des weiteren funktionalisierte Blockcopolymere, bei denen das Blockcopolymer ein maleinsäureanhydridmodifiziertes oder silanmodifiziertes Styrolblockcopolymer ist.

Typische Einsatzkonzentrationen für das Blockcopolymer liegen in einer Konzentration im Bereich zwischen 20 Gew.-% und 70 Gew.-%, insbesondere im Bereich zwischen 30 Gew.-% und 60 Gew.-% und im Bereich von 35 Gew.-% und 55 Gew.-% vor.

Als weitere Polymere können solche auf Basis reiner Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel ungesättigte Polydiene, wie natürliche oder synthetisch erzeugtes Polyisopren oder Polybutadien, chemisch im Wesentlichen gesättigte Elastomere, wie zum Beispiel ein gesättigtes Ethylen-Propylen-Copolymer, ein (-Olefincopolymer, ein Polyisobutylen, ein Butyl-

kautschuk, ein Ethylen-Propylenkautschuk, oder ein chemisch funktionalisierter Kohlenwasserstoff, wie ein halogenhaltiges, acrylathaltiges oder vinyletherhaltiges Polyolefin enthalten sein, die die vinylaromatenhaltigen Blockcopolymere bis zu ca. 100 phr (parts per hundred parts of resin) bezogen auf das Styrolblockcopolymer ersetzen können.

Die Haftklebemasse kann durch chemische, insbesondere strahlenchemische, zum Beispiel durch UV-Bestrahlung, (-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mittels schneller Elektronen, vernetzt werden.

Haftklebemassen der vorliegenden Erfindung sind optional solche, deren Haftklebrigkeit erst durch thermische oder Lösemittelaktivierung erzeugt wird.

Geeignete Haftklebemassen sind neben den zuvor beschriebenen auf Basis vinylaromatenhaltiger Blockcopolymere all solche, welche über eine für den Ablöseprozeß ausreichende Reißfestigkeit, Kohäsion und Dehnung verfügen. Entsprechende Haftklebemassen können allein oder in Kombination mit solchen auf Basis vinylaromatenhaltiger Blockcopolymere eingesetzt werden.

Der Klebrigmacher ist ein Klebharz, das mit dem Elastomerblock der Styrolblockcopolymere verträglich ist. Geeignete Klebharze sind u.a. vorzugsweise nicht hydrierte, partiell oder vollständig hydrierte Harze auf Basis von Kolophonium oder Kolophoniumderivaten, hydrierte Polymerisate des Dicyclopentadiens, nicht hydrierte, partiell, selektiv oder vollständig hydrierte Kohlenwasserstoffharze auf Basis von C-5, C-5/C-9 oder C-9 Monomerströmen, Polyterpenharze auf Basis von (-Pinen und/oder (-Pinen und/oder (-Limonen, ein hydriertes Polymerisat reiner C-8 oder C-9 Aromaten. Vorgenannte Klebharze können sowohl allein als auch im Gemisch eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Haftklebemassen können sowohl für einschichtige durch dehnendes Verstrecken rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösbare Selbstklebebänder (zum Beispiel entsprechend DE 33 31 016 C2, DE 42 22 849 C1 oder WO 98/03601 A1) als auch für mehrschichtige Selbstklebebänder ohne oder mit Schaumstoffzwischenträger (zum Beispiel entsprechend DE 197 08 366 A1, DE 198 20 858 A1, WO 92/11333 A1, DE 196 49 727 A1, DE 196 49 728 A1, DE 196 49 729 A1, DE 197 20 145 A1, US 5,516,581 A oder WO 95/06691 A1) verwendet werden. Im Falle der Verwendung in

mehrschichtigen Selbstklebebändern entsprechend der DE 197 08 366 A1 bilden Haftklebmassen die Außenschichten der Klebestreifen. Klebestreifen können entsprechend DE 44 28 587 C2 und US 5,925,459 A ausgeformt beziehungsweise gemäß DE 44 31 914 C2 modifiziert sein. Die Haftklebmasse kann ebenfalls in Produkten entsprechend der DE 43 39 604 C2 genutzt werden.

Geeignete Zwischenträger beinhalten beispielsweise schaumstoffhaltige Trägermaterialien (Schaumstoffzwischenträger), insbesondere Homo- und Copolymere des Ethylens, insbesondere Polyethylene niederer und sehr niederer Dichte (LDPE, LLDPE, VLDPE), Ethylen-Vinylacetat Copolymere, sowie Gemische vorgenannter Polymere. Weitere Polymere können u. a. sein: Polyvinylacetate, Polypropylene, Polyurethane auf Basis aromatischer und aliphatischer Diisocyanate, Polystyrol, schlagzähmodifizierte Polystyrole, PVC, Acrylatcopolymere. Schaumstoffe können vernetzt oder unvernetzt zum Einsatz kommen.

Die Dicken der eingesetzten Schaumstoffe liegen insbesondere zwischen 175 µm und 10 mm, bevorzugt zwischen 250 µm und 5 mm, besonders bevorzugt zwischen 350 µm und 3 mm. Raumdichten betragen 20 bis 400 kg/m<sup>3</sup>, bevorzugt 25 bis 250 kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt von 25 bis 150 kg/m<sup>3</sup>. Die Schaumstruktur kann geschlossenzellig, offenzellig oder gemischtzellig sein. Genutzt werden können verhautete oder nicht verhautete Schäume von integraler oder nicht integraler Struktur. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls Lamine mehrerer Schaumstoffe.

Zur Erzeugung einer ausreichenden Verankerung der eingesetzten Haftklebmassen auf den Schaumstoffen werden diese vorteilhaft bei der Herstellung und/oder vor ihrer Beschichtung mit Haftklebstoff einer Druckvorbehandlung unterzogen. Geeignete Vorbehandlungsverfahren sind u. a. die Fluorvorbehandlung, die Coronavorbehandlung, die Plasmavorbehandlung und die Flammvorbehandlung, letztere insbesondere mittels elektrisch polarisierter Flamme. Vorbehandlungsmethoden können alleine oder in Kombination angewandt werden. Bei verhauteten Schäumen und bei Integralschäumen kann zur weiteren Verbesserung der Klebmasseverankerung eine Primerung des Schaumes durchgeführt werden.

Offenzellige und gemischtzellige Schäume können einer Imprägnierung unterzogen sein. Zwischen Schaumstoff und Haftklebmassen kann optional eine Sperrschicht integriert

sein, um die Wanderung migrationsfähiger Materialien zwischen Haftklebmassen und Schaumstoff zu reduzieren.

## 5 Herstellung der Haftklebmassen

Die Herstellung und Verarbeitung der Haftklebmassen kann aus Lösung sowie aus der Schmelze erfolgen. Als Vorteilhaft hat sich hierbei die Fertigung der Klebmasse aus der Schmelze herausgestellt. Für den letzteren Fall umfassen geeignete Herstellprozesse

- ) sowohl Batchverfahren als auch kontinuierliche Verfahren. Hierbei bietet sich die kontinuierliche Fertigung der Haftklebmasse mit Hilfe eines Extruders an.

## Konfektionierung

- 5 Typische Konfektionierformen der die erfindungsgemäßen Haftklebmasse nutzenden Selbstklebebänder sind Klebebandrollen sowie Klebestreifen, wie sie zum Beispiel in Form von Stanzlingen erhalten werden. Optional enthalten Stanzlinge einen nicht haftklebrigen Anfasserbereich, von welchem aus der Ablöseprozeß ausgeführt werden kann.
- ) Einseitig haftklebrige Selbstklebebänder können hierbei zum Beispiel durch einseitige Inertisierung zuvor genannter beidseitig haftklebriger Selbstklebebänder beziehungsweise Selbstklebestreifen erhalten sein.

5 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erklärt, ohne damit die Erfindung in irgendeiner Form beschränken zu wollen.

- ) Wie oben beschreiben werden Haftklebestreifen bestehend aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Beispiel 1:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Wingtack 95	KW-Harz mit einem Erweichungspunkt von 98 °C der Firma Goodyear
0,5 Teile	Irganox 1010	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Favor T <sup>®</sup>	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Stockhausen

5

Vergleichsbeispiel C1:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Wingtack 95	KW-Harz mit einem Erweichungspunkt von 98 °C der Firma Goodyear
0,5 Teile	Irganox 1010	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy

Beispiel 2:

100 Teile	Vector 8508	SBS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Dexco
100 Teile	Piccolyte A 115	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 115 °C der Firma Hercules
0,5 Teile	Irganox 1010	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Sanfresh ST-100MPS	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter stärkernodifizierter Polyacrylsäure der Firma Sanyo

5

Vergleichsbeispiel C2:

100 Teile	Vector 8508	SBS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Dexco
100 Teile	Piccolyte A 115	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 115 °C der Firma Hercules
0,5 Teile	Irganox 1010	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy

Beispiel 3:

60 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
40 Teile	Vector 8508	SBS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Dexco
100 Teile	Foral 105 <sup>®</sup>	Hydriertes Kolophonium-Harz mit einem Erweichungspunkt von 101 °C der Firma Hercules
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Favor T <sup>®</sup>	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Stockhausen

Vergleichsbeispiel C3:

60 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
40 Teile	Vector 8508	SBS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Dexco
100 Teile	Foral 105 <sup>®</sup>	hydriertes Kolophonium-Harz mit einem Erweichungspunkt von 101 °C der Firma Hercules
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy

Beispiel 4:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Piccolyte A 125	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 125 °C der Firma Hercules
5 Teile	Wingtack 10	flüssiges KW-Harz der Firma Goodyear
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Favor T <sup>®</sup>	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Stockhausen

5

Vergleichsbeispiel C4:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Piccolyte A 125	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 125 °C der Firma Hercules
10 Teile	Wingtack 10	flüssiges KW-Harz der Firma Goodyear
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy

Beispiel 5:

100 Teile	Kraton D 1107	SIS mit 15 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Escorez 5600®	hydriertes KW-Harz mit einem Erweichungspunkt von 103 °C der Firma Exxon
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Sanfresh ST-500MPS	Absorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Sanyo

5

Vergleichsbeispiel C5:

100 Teile	Kraton D 1107	SIS mit 15 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Escorez 5600®	hydriertes KW-Harz mit einem Erweichungspunkt von 103 °C der Firma Exxon
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy

Beispiel 6:

50 Teile	Kraton D 1107	SIS mit 15 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
50 Teile	Kraton D 1101	SBS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Foral 105®	hydriertes Kolophonium-Harz mit einem Erweichungspunkt von 101 °C der Firma Hercules
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Sanfresh ST-500MPS	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Sanyo

5

Vergleichsbeispiel C6:

50 Teile	Kraton D 1107	SIS mit 15 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
50 Teile	Kraton D 1101	SBS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Foral 105®	hydriertes Kolophonium-Harz mit einem Erweichungspunkt von 101 °C der Firma Hercules
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy

Beispiel 7:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Piccolyte A 115	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 115 °C der Firma Hercules
5 Teile	Ondina G 41 <sup>®</sup>	Aliphatisches Weißöl der Firma Shell
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Favor T <sup>®</sup>	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Stockhausen

5

Beispiel 8:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Piccolyte A 115	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 115 °C der Firma Hercules
10 Teile	Ondina G 41 <sup>®</sup>	Aliphatisches Weißöl der Firma Shell
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Favor T <sup>®</sup>	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Stockhausen

Beispiel 9:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Piccolyte A 115	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 115 °C der Firma Hercules
20 Teile	Ondina G 41 <sup>®</sup>	Aliphatisches Weißöl der Firma Shell
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy
5 Teile	Favor T <sup>®</sup>	Superabsorbens auf Basis des Natriumsalzes vernetzter Polyacrylsäure der Firma Stockhausen

Vergleichsbeispiel C7:

100 Teile	Kraton D 1165	SIS mit 30 % Blockpolystyrolgehalt der Firma Kraton Polymers
100 Teile	Piccolyte A 115	$\alpha$ -Pinen-Harz mit einem Erweichungspunkt von 115 °C der Firma Hercules
5 Teile	Ondina G 41 <sup>®</sup>	Aliphatisches Weißöl der Firma Shell
0,5 Teile	Irganox 1076	Alterungsschutzmittel der Firma Ciba-Geigy

Tabelle 1: Mechanische und klebtechnische Daten

Beispiel Nr.	Zugfestigkeit in MPa	Stripspannung In MPa	Schälge- schwindigkeit In mm/24h	Kippscher- standzeit in Tagen
1	10,7	1,9	26	19
C1	10,4	1,7	23	18
2	13,0	2,2	12	> 60
C2	13,3	2,1	11	> 60
3	12,5	1,8	16	28
C3	12,1	1,8	18	31
4	11,6	2,2	16	> 60
C4	11,8	2,0	14	> 60
5	9,7	1,3	7	14
C5	9,5	1,2	9	18
6	10,9	1,6	6	21
C6	11,2	1,5	5	18
7	12,2	1,5	12	42
8	12,4	1,7	16	45
9	11,6	1,9	20	34
C7	12,4	1,4	15	51

5

Die Tabelle 1 zeigt mechanische und klebtechnische Daten für die vorbeschriebenen Beispiele. Wie aus den gemessenen Werten für die Vergleichsbeispiele zu erkennen ist, hat der Superabsorber keinen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften und die klebtechnischen Eigenschaften bei Verklebungen im Trockenen. Erst bei Anteilen von über 10 phr bezogen auf das Blockcopolymer lassen sich erhöhte Stripkräfte erkennen, die aber nicht als nachteilig zu werten sind. 20 Teile Superabsorbens bezogen auf das Blockcopolymer haben geringe Einflüsse auf die Verklebungsleistung, da wahrscheinlich viel Füllstoff an der Oberfläche liegt.

Tabelle 2: Verklebungsleistungen unter Einwirkung von Feuchtigkeit

Beispiel Nr.	Schälgeschwindigkeit in mm/24h unter Feuchtigkeit	Kippscherstandzeit in Tagen unter Feuchtigkeit
1	25	17
C1	> 40	< 1
2	14	> 30
C2	> 40	< 1
3	9	> 30
C3	32	5
4	27	> 30
C4	> 40	< 1
5	20	9
C5	> 40	< 1
6	5	14
C6	21	3
7	18	> 30
8	12	> 30
9	23	> 30
C7	> 40	< 1

Die Tabelle 2 zeigt Verklebungsleistungen unter Einwirkung von Feuchtigkeit. Durch die Zugabe eines Superabsorbers sind die Verklebungsleistungen unter Feuchtigkeitseinfluß auf hydrophilen Untergründen deutlich verbessert worden. Bereits geringe Mengen sind ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

**Die mechanischen und klebtechnischen Daten wurden wie folgt ermittelt:**

**Zugfähigkeit beziehungsweise max. Dehnung**

Die Zugfähigkeit beziehungsweise max. Dehnung wurde in Anlehnung an DIN 53504 unter Verwendung von Schulterstäben der Größe S3 bei einer Separationsgeschwindigkeit von 300 mm pro Minute gemessen.

### Ablösekraft

- 5 Die Ablösekraft (Stripkraft beziehungsweise Stripspannung) wurde mit Hilfe einer Klebstoff-Folie mit den Abmessungen 50 mm Länge x 20 mm Breite mit einem am oberen Ende nicht haftklebrigem Anfasserbereich ermittelt. Die Klebstoff-Folie wurde zwischen zwei deckungsgleich zueinander angeordneten Stahlplatten mit einer Abmessung von 50 mm x 30 mm mit einem Anpreßdruck von jeweils 50 Newton verklebt. Die Stahlplatten
- 0 haben an ihrem unteren Ende je eine Bohrung zur Aufnahme eines S-förmigen Stahlhakens. Das untere Ende des Stahlhakens trägt eine weitere Stahlplatte, über welche die Prüfanordnung zur Messung in der unteren Klemmbacke einer Zugprüfmaschine fixiert werden kann. Die Verklebungen werden für eine Dauer von 24 Stunden bei + 40 °C gelagert. Nach der Rekonditionierung auf Raumtemperatur wird der Klebfolienstreifen mit
- 5 einer Zuggeschwindigkeit von 1000 mm pro Minute parallel zur Verklebungsebene und kontaktfrei zu den Kantenbereichen der beiden Stahlplatten herausgelöst. Dabei wird die erforderliche Ablösekraft in Newton (N) gemessen. Angegeben wird der Mittelwert der Stripspannungswerte (in N pro mm<sup>2</sup>), gemessen in dem Bereich, in welchem der Klebstreifen auf einer Verklebungslänge zwischen 10 mm und 40 mm von den Stahluntergründen abgelöst ist.
- 3

### Schälfestigkeit

- 5 Zur Ermittlung der Schälfestigkeit werden die zu untersuchenden Haftklebestreifenmuster einseitig vollflächig mit einer 23 µm starken PET-Folie (beispielsweise Hostaphan RN 25; Mitsubishi Chemicals) luftblasenfrei einkaschiert. Danach wird die zweite Klebfolienstreifenseite an einem Ende mit einem ca. 6 mm langen Folienstreifen (ebenfalls Hostaphan RN 25) abgedeckt, so daß an diesem Ende ein beidseitig nicht haftklebriger Anfasserbereich entsteht. Hiernach wird der zu prüfende Klebfolienstreifen vorderseitig mit leichtem Fingerandruck auf den Prüfuntergrund (gestrichene Raufasertapete: Tapete = Erfurt Körning 52, Farbe = Herbol Zenit LG, Tapete verklebt auf Preßspanplatte) aufgeklebt. Die Haftklebefolienmuster werden anschließend 10 Sekunden lang bei einem Anpreßdruck von 90 N pro 10 cm<sup>2</sup> Haftklebefläche angedrückt. Danach werden die Haftklebemuster 15
- 5 Minuten bei 40 °C konditioniert. Die Prüfplatten werden anschließend horizontal fixiert, so

daß der Klebestreifen nach unten gerichtet ist. An den nicht klebenden Anfasser wird mit Hilfe einer Klemme (20 g) ein Gewicht von 50 g befestigt, so daß die entstehende Schälbelastung (ca. 0,7 N pro 20 mm Klebstreifenbreite) orthogonal zur Verklebungsebene wirkt. Nach einer Testphase von 15 Minuten und wiederholt nach weiteren 24 Stunden wird diejenige Strecke markiert, die der Klebestreifen vom Verklebungsuntergrund seit Versuchsbeginn abgeschält ist. Der Abstand zwischen den beiden Markierungen wird als Schälweg (Einheit: mm pro 24 Stunden) angegeben.

### Kippscherfestigkeit

Zur Bestimmung der Kippscherfestigkeit wird die zu prüfende Klebstoff-Folie der Abmessung 20 mm x 50 mm, die an einem Ende beidseitig mit einem nicht haftklebrigen Anfasserbereich versehen ist (erhalten durch Aufkaschieren von 25 µm starker biaxial verstreckter Polyesterfolie der Abmessungen 20 mm x 13 mm (Hostaphan RN 25)) mittig auf eine hochglanzpolierte quadratische Stahlplatte der Abmessung 40 mm Länge x 40 mm Breite x 3 mm Dicke verklebt. Die Stahlplatte ist rückseitig mittig mit einem 10 cm langen Stahlstift versehen, welcher vertikal auf der Plattenfläche sitzt. Die erhaltenen Probekörper werden mit einer Kraft von 100 N auf den zu prüfenden Haftgrund (Stahl) mit einer Andruckzeit von 5 Sekunden verklebt und 5 Minuten im unbelasteten Zustand belassen. Nach Beaufschlagung der gewählten Kippscherbelastung durch Anhängen eines Gewichtes (20 N bei 50 mm Hebelarm) wird die Zeit bis zum Versagen der Verklebung (Kippscherstandzeit) ermittelt. Das Testklima ist dabei 23°C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %.

### Kippscherfestigkeit (Kippscherstandzeiten) unter Feuchtigkeitseinfluß

Die Messung der Kippscherfestigkeit unter dem Einfluß von Feuchtigkeit erfolgt wie oben beschrieben mit der Ausnahme, daß die Messung unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % unter einer Temperatur von 35 °C durchgeführt wird. Als Testgrund werden Fensterglasplatten der Stärke 4 mm verwendet, die vorher mit Ethylacetat und Ethanol gereinigt wurden. Die Verklebung und Probenpräparation ist identisch mit der Bestimmung der Kippscherfestigkeit bei Normalklima. Als Belastung wird ein Gewicht von 10 N bei einem Hebel von 50 mm verwendet

5

### Schälfestigkeit unter Feuchtigkeitseinfluß

Die Messung der Schälgeschwindigkeit unter dem Einfluß von Feuchtigkeit erfolgt wie oben unter Schälgeschwindigkeit beschrieben mit der Ausnahme, daß die Messung unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % bei einer Temperatur von 35 °C durchgeführt wird. Als Testgrund werden Fensterglasplatten der Stärke 4 mm verwendet, die vorher mit Ethylacetat und Ethanol gereinigt wurden. Die Verklebung und Probenpräparation ist identisch mit der Bestimmung der Schälfestigkeit im Normalklima. Die Belastung beträgt 70 g. Die Bestimmung des Schälweges erfolgt in mm/24h.

5

### Herstellung der Prüfkörper

#### Herstellung der Haftklebestreifen:

- 1) Haftklebemassen werden in einem heizbaren Knetter mit Sigma-Schaukel (Werner & Pfleiderer LUK 1,0 K3 ausgerüstet mit einem Thermostaten LTH 303 der Firma mgw LAUDA) bei einer Temperatur von ca. 160 bis 180° C und unter Inertisierung mit CO<sub>2</sub> als Schutzgas zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Nach dem Erkalten werden durch ca. zehnmütiges Verpressen der Klebmasse bei 120 bis 140° C (temperierbare
- 2) Presse: Typ KHL 50 der Firma Bucher-Guyer) einschichtige Klebstoff-Folienstücke der Dicke 700 µm ( 50 µm (Mittelwert ( 2-fache Standardabweichung) hergestellt. Einschichtige Haftklebestreifen der gewünschten Abmessungen werden durch Ausstanzen erhalten. Im Falle der Herstellung mehrschichtiger Haftklebestreifen werden die entsprechenden Schichten zuvor durch Kaschierung (ggf. durch Heißkaschierung) verbunden und
- 3) danach die Klebestreifen durch Ausstanzen vereinzelt.

**Patentansprüche**

1. Haftklebmasse für ein- oder beidseitig haftklebrige Klebefolienstreifen, welche sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen lassen, bestehend aus einer Mischung mit einem Blockcopolymer und einem Klebrigmacher dadurch gekennzeichnet, daß in die Mischung wenigstens eine in H<sub>2</sub>O quellbare Verbindung eingearbeitet ist.
2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in H<sub>2</sub>O quellbare Verbindung ein Superabsorber ist.
3. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die quellbare Verbindung in einem Bereich zwischen 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Haftklebmasse enthalten ist.
4. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die quellbare Verbindung in einem Bereich zwischen 2 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Haftklebmasse enthalten ist.
5. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine einzige quellbare Verbindung oder ein Gemisch mehrerer quellbarer Verbindungen in die Mischung eingearbeitet ist.
6. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Superabsorber ein Natriumsalz einer vernetzten Polyacrylsäure, eine stärkemodifizierte vernetzte Polyacrylsäure, ein vernetztes Polyacrylamid, eine vernetzte Polysulfonsäure oder Carboxymethylcellulose ist.
7. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung wenigstens ein Additiv enthält.
8. Verwendung der Haftklebmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung eines ein- und/oder beidseitigen haftklebrigen Klebefolienstreifens.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04825

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J7/02 C09J11/08 C09J153/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 367 732 A (POULSEN FINN ET AL) 11 January 1983 (1983-01-11) column 3, line 51 -column 4, line 8 column 5, line 24 -column 6, line 53; claims; examples ----	1-8
X	EP 0 528 191 A (NITTO DENKO CORP) 24 February 1993 (1993-02-24) page 4, line 22 -page 5, line 47; examples ----	1-8
X	EP 1 013 291 A (MCNEIL PPC INC) 28 June 2000 (2000-06-28) page 3, paragraph 14 -page 4, paragraph 18 page 5, paragraph 31 -page 6, paragraph 34; claims ----- -/-	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 2003

Date of mailing of the international search report

20/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/04825

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 492 943 A (STEMPEL EMIL) 20 February 1996 (1996-02-20) column 3, line 61 -column 4, line 61; examples ---	1-8
X	WO 00 26293 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 May 2000 (2000-05-11) claims; examples ---	1-8
X	WO 99 54422 A (COLOPLAST AS ;NIELSEN ANDERS CHRISTIAN (DK); NIELSEN INGER MANN (D) 28 October 1999 (1999-10-28) page 5, line 23 -page 7, line 15; examples ---	1-8
X	WO 99 11728 A (LIPMAN ROGER DAVID ARNOLD ;AVERY DENNISON CORP (US)) 11 March 1999 (1999-03-11) page 8, paragraph 3 -page 13, paragraph 3; claims 1-3,14 -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04825

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4367732	A	11-01-1983	DK 520980 A	06-06-1982
			DE 3148097 A1	24-06-1982
			FR 2495473 A1	11-06-1982
			GB 2089351 A , B	23-06-1982
EP 0528191	A	24-02-1993	JP 3195420 B2	06-08-2001
			JP 5331055 A	14-12-1993
			JP 3089053 B2	18-09-2000
			JP 6125977 A	10-05-1994
			DE 69228846 D1	12-05-1999
			DE 69228846 T2	05-08-1999
			EP 0528191 A1	24-02-1993
			US 5429591 A	04-07-1995
EP 1013291	A	28-06-2000	AU 6441799 A	22-06-2000
			BR 9907422 A	03-10-2000
			CN 1261090 A	26-07-2000
			EP 1013291 A1	28-06-2000
			JP 2000204333 A	25-07-2000
US 5492943	A	20-02-1996	AU 1796295 A	04-01-1996
			JP 2947728 B2	13-09-1999
			JP 8000722 A	09-01-1996
			NZ 272236 A	26-04-1996
WO 0026293	A	11-05-2000	AU 759334 B2	10-04-2003
			AU 1326500 A	22-05-2000
			CA 2348439 A1	11-05-2000
			EP 1149129 A1	31-10-2001
			JP 2002528620 T	03-09-2002
			WO 0026293 A1	11-05-2000
WO 9954422	A	28-10-1999	AU 762202 B2	19-06-2003
			AU 3327199 A	08-11-1999
			BR 9909770 A	19-12-2000
			CA 2329726 A1	28-10-1999
			CN 1298432 T	06-06-2001
			WO 9954422 A1	28-10-1999
			EP 1086189 A1	28-03-2001
			JP 2002512295 T	23-04-2002
			US 6458886 B1	01-10-2002
WO 9911728	A	11-03-1999	AT 238402 T	15-05-2003
			AU 735912 B2	19-07-2001
			AU 8349098 A	22-03-1999
			CA 2303276 A1	11-03-1999
			DE 69813838 D1	28-05-2003
			EP 1007597 A1	14-06-2000
			WO 9911728 A1	11-03-1999
			JP 2001515091 T	18-09-2001
			US 6583220 B1	24-06-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04825

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09J7/02 C09J11/08 C09J153/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 367 732 A (POULSEN FINN ET AL) 11. Januar 1983 (1983-01-11) Spalte 3, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 8 Spalte 5, Zeile 24 - Spalte 6, Zeile 53; Ansprüche; Beispiele ---	1-8
X	EP 0 528 191 A (NITTO DENKO CORP) 24. Februar 1993 (1993-02-24) Seite 4, Zeile 22 - Seite 5, Zeile 47; Beispiele ---	1-8
X	EP 1 013 291 A (MCNEIL PPC INC) 28. Juni 2000 (2000-06-28) Seite 3, Absatz 14 - Seite 4, Absatz 18 Seite 5, Absatz 31 - Seite 6, Absatz 34; Ansprüche --- -/-	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitz, V

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04825

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 492 943 A (STEMPEL EMIL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Spalte 3, Zeile 61 -Spalte 4, Zeile 61; Beispiele ----	1-8
X	WO 00 26293 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Ansprüche; Beispiele ----	1-8
X	WO 99 54422 A (COLOPLAST AS ;NIELSEN ANDERS CHRISTIAN (DK); NIELSEN INGER MANN (D) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) Seite 5, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 15; Beispiele ----	1-8
X	WO 99 11728 A (LIPMAN ROGER DAVID ARNOLD ;AVERY DENNISON CORP (US)) 11. März 1999 (1999-03-11) Seite 8, Absatz 3 -Seite 13, Absatz 3; Ansprüche 1-3,14 -----	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04825

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4367732 A	11-01-1983	DK 520980 A DE 3148097 A1 FR 2495473 A1 GB 2089351 A ,B	06-06-1982 24-06-1982 11-06-1982 23-06-1982
EP 0528191 A	24-02-1993	JP 3195420 B2 JP 5331055 A JP 3089053 B2 JP 6125977 A DE 69228846 D1 DE 69228846 T2 EP 0528191 A1 US 5429591 A	06-08-2001 14-12-1993 18-09-2000 10-05-1994 12-05-1999 05-08-1999 24-02-1993 04-07-1995
EP 1013291 A	28-06-2000	AU 6441799 A BR 9907422 A CN 1261090 A EP 1013291 A1 JP 2000204333 A	22-06-2000 03-10-2000 26-07-2000 28-06-2000 25-07-2000
US 5492943 A	20-02-1996	AU 1796295 A JP 2947728 B2 JP 8000722 A NZ 272236 A	04-01-1996 13-09-1999 09-01-1996 26-04-1996
WO 0026293 A	11-05-2000	AU 759334 B2 AU 1326500 A CA 2348439 A1 EP 1149129 A1 JP 2002528620 T WO 0026293 A1	10-04-2003 22-05-2000 11-05-2000 31-10-2001 03-09-2002 11-05-2000
WO 9954422 A	28-10-1999	AU 762202 B2 AU 3327199 A BR 9909770 A CA 2329726 A1 CN 1298432 T WO 9954422 A1 EP 1086189 A1 JP 2002512295 T US 6458886 B1	19-06-2003 08-11-1999 19-12-2000 28-10-1999 06-06-2001 28-10-1999 28-03-2001 23-04-2002 01-10-2002
WO 9911728 A	11-03-1999	AT 238402 T AU 735912 B2 AU 8349098 A CA 2303276 A1 DE 69813838 D1 EP 1007597 A1 WO 9911728 A1 JP 2001515091 T US 6583220 B1	15-05-2003 19-07-2001 22-03-1999 11-03-1999 28-05-2003 14-06-2000 11-03-1999 18-09-2001 24-06-2003